

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-244150

(43)Date of publication of application : 07.09.2001

(51)Int.Cl.

H01G 9/02
D21H 13/24
D21H 27/08
// D04H 1/42

(21)Application number : 2000-343927

(71)Applicant : JAPAN VILENE CO LTD

(22)Date of filing : 10.11.2000

(72)Inventor : KIMURA KOJI
KIMURA NORITOSHI
KOBAYASHI TAKESHI

(30)Priority

Priority number : 11366543

Priority date : 24.12.1999

Priority country : JP

(54) SEPARATOR FOR ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a separator for an electric double-layer capacitor, which is superior in the prevention of a short-circuit between electrodes and the permeability of ions, and in strength.

SOLUTION: A separator for an electric double-layer capacitor consists of a fiber sheet comprising a fiber having a fibril and a fine polyester fiber of fineness lower than 0.45 decitex.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

29.03.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-244150
(P2001-244150A)

(43)公開日 平成13年9月7日(2001.9.7)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
H 0 1 G 9/02		D 2 1 H 13/24	4 L 0 4 7
D 2 1 H 13/24		27/08	4 L 0 5 5
27/08		D 0 4 H 1/42	T
// D 0 4 H 1/42		H 0 1 G 9/00	3 0 1 C

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2000-343927(P2000-343927)
(22)出願日 平成12年11月10日(2000. 11. 10)
(31)優先権主張番号 特願平11-366543
(32)優先日 平成11年12月24日(1999. 12. 24)
(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000229542
日本バイリオン株式会社
東京都千代田区外神田2丁目14番5号
(72)発明者 木村 浩二
茨城県猿島郡総和町大字北利根7番地 日
本バイリオン株式会社内
(72)発明者 木村 文紀
東京都千代田区外神田2丁目14番5号 日
本バイリオン株式会社内
(74)代理人 100102370
弁理士 熊田 和生

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電気二重層キャパシタ用セバレータ

(57)【要約】

【課題】 電極間の短絡防止、イオン透過性及び強度的に優れる電気二重層キャパシタ用セバレータを提供すること。

【解決手段】 本発明の電気二重層キャパシタ用セバレータは、フィブリルを有する繊維と、繊度が0.45 d t e x (デシテックス)以下の細ポリエステル繊維とを含む繊維シートからなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フィブリルを有する繊維と、繊度が0.45 d t e x（デシテックス）以下の細ポリエステル繊維とを含む繊維シートからなることを特徴とする電気二重層キャパシタ用セバレータ。

【請求項2】 前記フィブリルを有する繊維が融解温度又は炭化温度が300℃以上の樹脂から構成されていることを特徴とする、請求項1記載の電気二重層キャパシタ用セバレータ。

【請求項3】 電気二重層キャパシタ用セバレータを構成するいずれの成分も熱融着していないことを特徴とする、請求項1又は請求項2に記載の電気二重層キャパシタ用セバレータ。

【請求項4】 前記繊維シートが湿式不織布からなることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ用セバレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電気二重層キャパシタ用セバレータに関する。

【0002】

【従来の技術】電気二重層キャパシタは比較的大きな容量をもち、しかも長寿命かつ急速充放電が可能であることから、電源の平滑化、ノイズ吸収などの従来の用途以外に、パーソナルコンピューターのメモリーバックアップ電源、二次電池の補助又は代替に用いられてきており、近年においては電気自動車用の二次電池としての用途が期待されている。この電気二重層キャパシタはイオン性溶液中に1対の電極が浸漬された構造を有している。この電気二重層キャパシタに電圧を印加すると、電極と反対符号のイオンが電極の近傍に分布してイオンの層を形成する一方、電極の内部にはイオンと反対符号の電荷が蓄積される。次いで、電極間に負荷をつなぐと、電極内の電荷が放電されると同時に、電極近傍に分布していたイオンは電極近傍から離れて中和状態に戻る。このような電気二重層キャパシタにおいて、1対の電極が接触してしまうと、電極近傍においてイオンの層を形成することが困難になるため、通常1対の電極間にセバレータが配置されている。このセバレータは前記のような電極間の短絡防止性を有することに加えて、イオン透過性に優れている必要がある。前者の要件である電極間の短絡防止性に優れているためには、セバレータは面密度が高くしかも厚さの厚いのが好ましい。しかしながら、このようにセバレータの面密度が高く厚いと、イオン透過性が妨げられて容量が低下する傾向があるため、実際には使用することができないものである。また、イオン透過性を高くするためにセバレータとして面密度が低くしかも薄いものを使用すると、電極間の短絡が発生しやすいばかりでなく、セバレータの強度も低下してしまう傾向があるため取り扱いにくいものであった。このた

め、強度を向上させるためにセバレータを構成する繊維として熱融着可能な繊維を含ませておき、この熱融着可能な繊維を熱融着させる方法も提案されているが、この方法により得られるセバレータは熱融着していることによって皮膜が形成されているため、イオン透過性を向上させるために面密度及び厚さを薄くしているにもかかわらず、イオン透過性の悪いものであった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の問題点を解決するためになされたものであり、電極間の短絡防止、イオン透過性及び強度的に優れる電気二重層キャパシタ用セバレータを提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の電気二重層キャパシタ用セバレータ（以下、「セバレータ」という）は、フィブリルを有する繊維（以下、「フィブリル繊維」という）と、繊度が0.45 d t e x（デシテックス）以下の細ポリエステル繊維とを含む繊維シートからなる。この本発明のセバレータは面密度が低く薄くても、フィブリル繊維及び細ポリエステル繊維によって緻密な構造を採ることができるため短絡防止性に優れ、細ポリエステル繊維が存在していることによってイオン透過性に優れる微細孔を形成することができ、しかもフィブリル繊維のフィブリルが絡んでいることによって、強度的にも優れていることを見出したのである。なお、前記細ポリエステル繊維は軟化温度が240℃程度で、耐熱性に優れているため、電気二重層キャパシタを製造する際に各材料から組み立てた後に高温で水分を除去することができるため、製造上好適であるという効果を奏する。前記フィブリルを有する繊維が融解温度又は炭化温度が300℃以上の樹脂から構成されていると耐熱性に優れているため、電気二重層キャパシタを製造する際に各材料から組み立てた後に高温で水分を除去することができるため、製造上好適であるという効果を奏する。特に芳香族ポリアミドからなるフィブリル繊維は電解液との親和性にも優れ、イオン透過性に優れるという効果も奏する。電気二重層キャパシタ用セバレータを構成するいずれの成分も熱融着していないと、皮膜を形成していないためイオン透過性に優れている。前記繊維シートが湿式不織布からなると繊維の均一分散性に優れているため、より短絡することのない信頼性の高いものである。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明のセバレータはフィブリル繊維のフィブリルが絡んで緻密な構造を採ることができるため、強度的に優れしかも短絡防止性にも優れている。このフィブリル繊維とは、1本の繊維から無数の微細繊維が発生した繊維であり、微細繊維のみから構成されていても良いし、微細繊維に加えて微細繊維が束状になっている部分を含むものであっても良いが、後者のよ

うに微細繊維に加えて微細繊維が束状になっている部分を含むフィブリル繊維を含んでいると、強度的に優れ、しかも後述の細ポリエステル繊維との相乗効果により優れたイオン透過性を示すため好適に使用できる。このフィブリル繊維はどのような樹脂から構成されていても良いが、融解温度又は炭化温度が300℃以上の樹脂から構成されていると、電気二重層キャパシタを製造するうえで好適である。例えば、有機電解液を使用する電気二重層キャパシタは個々の材料（例えば、集電極、電極、セバレータなど）が水分を含んでいると、耐電圧の高い電気二重層キャパシタやエネルギー密度の高い電気二重層キャパシタを製造することが困難であるため、個々の材料を十分に乾燥しておく必要がある。しかしながら、従来から使用されているようなポリプロピレン繊維からなるセバレータやセルロースパルプからなるセバレータは他の材料と比較して耐熱温度が低いため、集電極、電極及びセバレータを組み立てた後に150℃以上の温度で乾燥すると、セバレータが溶融したり炭化するなど劣化が著しく、これら材料から組み立てた後に一度に乾燥することは困難であった。そのため、個々の材料を十分に乾燥した後に組み立てれば良いが、個々の材料を十分に乾燥した後に組み立てるのでは手間がかかりすぎるという問題があった。そこで、セバレータを構成するフィブリル繊維として、前記のような融解温度又は炭化温度を有する樹脂からなるものを使用すると、集電極、電極及びセバレータを組み立てた後、150℃以上の温度で1度に乾燥することができるため、容易に耐電圧の高い電気二重層キャパシタやエネルギー密度の高い電気二重層キャパシタを製造することができる。なお、「融解温度」とは、JIS K 7121に規定されている示差熱分析により得られる示差熱分析曲線（DTA曲線）から得られる温度をいう。また、「炭化温度」とは、JIS K 7120に規定されている熱重量測定により得られる温度をいう。この融解温度が300℃以上の樹脂としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフェニレンサルファイドなどを挙げることができる。また、炭化温度が300℃以上の樹脂としては、メタ系芳香族ポリアミド、パラ系芳香族ポリアミド、ポリアミドイミド、芳香族ポリエーテルアミド、ポリベンツイミダゾール、全芳香族ポリエステルなどを挙げることができる。これらの中でも、メタ系芳香族ポリアミド又はパラ系芳香族ポリアミドは電解液との親和性にも優れているため好適に使用でき、より炭化温度の高いパラ系芳香族ポリアミドがより好適である。このようなフィブリル繊維は強度的に優れしかも短絡防止性にも優れているように、繊維シート中、20mass%以上含まれているのが好ましく、50mass%以上含まれているのがより好ましい。他方、後述の細ポリエステル繊維との関係から、95mass%以下であるのが好ましく、90mass%以下であるのがより好ましい。なお、フィブリル

繊維は1種類である必要はなく、2種類以上含んでも良い。このように2種類以上のフィブリル繊維を含んでいる場合には、その合計質量が前記範囲内にあるのが好ましい。

【0006】本発明のセバレータは前述のようなフィブリル繊維に加えて、繊度が0.45d tex以下の細ポリエステル繊維を含んでいることによって、イオン透過性に優れた微細孔を形成することができる。細ポリエステル繊維の繊度が0.45d texを越えると、形成される孔径が大きなものとなり、短絡防止性が著しく悪くなる傾向がある。より好ましい繊度は0.35d tex以下であり、更に好ましい繊度は0.25d tex以下であり、最も好ましい繊度は0.15d tex以下である。下限は特に限定するものではないが、0.10d tex程度であるのが好ましい。なお、この「繊度」はJIS

L 1015に規定されているA法により得られる値をいう。この細ポリエステル繊維の軟化温度は240℃程度であるため、前述のフィブリル繊維が融解温度又は炭化温度が300℃以上の樹脂から構成されている場合と同様の理由により、電気二重層キャパシタを製造するうえで好適である。この「軟化温度」とは、JIS K 7121に規定されている熱流束示差走査熱量測定（DSC、昇温速度10℃/分）により得られるDSC曲線における融解吸熱曲線の開始点を与える温度をいう。本発明の細ポリエステル繊維の繊維長は特に限定されるものではなく、繊維シートの態様によって変化する。本発明の繊維シートが好適である湿式不織布からなる場合には、繊維長1～25mm程度であるのが好ましく、3～20mm程度であるのがより好ましい。この繊維長はJIS L 1015のB法（補正ステープルダイヤグラム法）により得られる長さをいう。細ポリエステル繊維の断面形状は円形である必要はなく、非円形（例えば、長円、楕円、星型、YやXなどのアルファベット型、プラス型など）であっても良い。このような細ポリエステル繊維はイオン透過性に優れるように、繊維シート中、5mass%以上含まれているのが好ましく、10mass%以上含まれているのがより好ましい。他方、前述のフィブリル繊維との関係から、80mass%以下であるのが好ましく、50mass%以下であるのがより好ましい。なお、細ポリエステル繊維は1種類である必要はなく、繊維径及び／又は樹脂組成の点で相違する細ポリエステル繊維を2種類以上含んでも良い。このように2種類以上の細ポリエステル繊維を含んでいる場合には、その合計質量が前記範囲内にあるのが好ましい。

【0007】本発明のセバレータは前述のようなフィブリル繊維及び細ポリエステル繊維を含む繊維シートからなるが、繊維シートの態様は、例えば、織物、編物、不織布或いはこれらの複合体であることができる。これらの中でも、厚さを薄くすることのできる不織布であるのが好

ましく、繊維の均一分散性に優れており短絡が発生しにくく、信頼性の高い湿式不織布からなるのがより好ましい。特に、緻密性、短絡防止性、イオン透過性、或いは強度的に優れているように、セバレータは繊維配向が同じ、又は異なる層を2層以上有するのが好ましい。前記性能に加えて強度のバランスも優れているように、繊維配向の異なる層を2層以上有するのがより好ましく、繊維配向の異なる層を3層以上有するのが特に好ましい。なお、3層以上の場合、繊維配向の異なる隣接する層の組合せが1つでもある場合には、繊維配向が異なっているものとする。

【0008】本発明のセバレータを構成する成分（例えば、フィブリル繊維、細ポリエステル繊維など）はいずれも熱融着していないのが好ましい。このように熱融着していないことによって皮膜を形成していないため、イオンの透過性に優れている。また、セバレータの厚さはイオン透過性に優れるように、 $50\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、 $15\sim 45\mu\text{m}$ であるのがより好ましい。なお、セバレータの面密度は $5\sim 30\text{g}/\text{m}^2$ であるのが好ましく、見掛密度は $0.1\sim 1.2\text{g}/\text{cm}^3$ であるのが好ましい。

【0009】本発明のセバレータは常法により繊維シートを製造し、その繊維シートをセバレータとして使用することができる。例えば、好適である湿式不織布は次のようにして製造することができる。まず、少なくともフィブリル繊維と細ポリエステル繊維とを用意する。このフィブリル繊維及び細ポリエステル繊維はいずれも市販されているため、容易に入手することができる。次いで、これらの繊維を使用して、常法の湿式法（例えば、水平長網方式、傾斜ワイヤー型短網方式、円網方式、順流円網・逆流円網コンビネーション方式、順流円網・円網フォーマーコンビネーション方式、逆流円網・円網フォーマーコンビネーション方式、短網・円網コンビネーション方式、又は長網・円網コンビネーション方式など）により繊維ウェブを形成する。この繊維ウェブを形成する際、繊維の均一な分散状態を維持するために増粘剤を加えたり、水と繊維との親和性を高めるために界面活性剤を加えたり、攪拌等によって生じる気泡を取り除くために消泡剤を加えても良い。次いで、この繊維ウェブを乾燥して水分を除去して湿式不織布を得ることができる。なお、乾燥温度は繊維ウェブを構成する繊維が融解しない温度で実施する。このように製造した湿式不織布はセバレータとして使用することができるが、この湿式不織布をカレンダーなどによって圧力を加えるのが好ましい。このように圧力を加えることによって、厚さを調整したり、厚さを薄くしたり、厚さを均一化したり、フィブリル繊維のフィブリルを進行させてより緻密なものとしたり、フィブリル繊維のフィブリルを密着させることにより強度を向上させることができる。なお、圧力を加える際には加熱しても良いし加熱しなくても良いが、加

熱すると前記効果を発揮しやすい。但し、構成繊維が熔融する程度に加熱すると、皮膜が形成されてイオン透過性が悪くなるため、加熱する場合には構成繊維を構成する樹脂のうち、最も低い融解温度を有する樹脂の融解温度よりも 20°C 以上低い温度で加熱する必要がある、より好ましくは 30°C 以上低い温度で加熱する。

【0010】本発明の好適である繊維配向が同じ、又は異なる層を2層以上有するセバレータは、例えば、湿式繊維ウェブを2つ以上積層することによって製造することができる。より具体的には、同種類の網によって抄造した湿式繊維ウェブを積層したり、異なる種類の網（例えば、短網と円網、長網と円網）によって抄造した湿式繊維ウェブを積層して製造することができる。これらの中でも、異なる種類の網によって抄造した湿式繊維ウェブを積層する方法であると、繊維配向の異なる層を2層以上有するセバレータを製造しやすいため好適である。なお、湿式繊維ウェブを乾燥した後に積層し、加熱加圧することによっても同様のセバレータを製造することができる。ただし、湿潤状態の湿式繊維ウェブを積層した方が、同じ面密度、同じ厚さ、同じ繊維配向状態であれば、イオン透過性により優れるセバレータを製造することができる。本発明で特に好適である繊維配向の異なる層を3層以上有するセバレータは、順流円網、逆流円網、円網フォーマー、長網、短網を適宜組み合わせることによって容易に製造することができる。例えば、3層構造のセバレータは、円網と円網フォーマーと円網とを組み合わせることによって、製造することができる。

【0011】本発明のセバレータは電気二重層キャパシタ用に使用できるものであり、1対の電極間に配置させて使用することができる。なお、セバレータを構成する繊維として、融解温度又は炭化温度が 300°C 以上の樹脂からなるフィブリル繊維を含んでいる場合には、各材料から組み立てた後に全体を乾燥することのできる、製造上好適なものである。

【0012】以下に、本発明の実施例を記載するが、以下の実施例に限定されるものではない。

【実施例】（実施例1）バラ系芳香族ポリアミドからなるフィブリル繊維（登録商標：ケブラー、デュボン製、炭化温度： 500°C 以上）と、ポリエチレンテレフタレートからなる、繊度 0.11d tex 、繊維長 3mm の細ポリエステル繊維（融解温度： 260°C 、軟化温度： 253°C 、断面：円形）を用意した。次いで、フィブリル繊維と細ポリエステル繊維とを1：1の質量比率で含むスラリーを形成した後、傾斜ワイヤー型短網方式により繊維ウェブを形成した。次いで、この繊維ウェブを温度 120°C に設定された熱風循環式乾燥機により乾燥した。次いで、この乾燥した繊維ウェブを温度 220°C に設定された1対の熱カレンダーにより押圧（線圧力： $4.7\text{kN}/\text{cm}$ ）して、面密度 $20\text{g}/\text{m}^2$ 、厚さ $25\mu\text{m}$ 、見掛密度 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ の押圧湿式不織布、

つまりセバレータを製造した。このセバレータを構成するフィブリル繊維は微細繊維が束状になっている部分を含むものであった。また、セバレータを構成する細ポリエステル繊維は多少圧着されているものの、熱融着していないため皮膜は形成されていなかった。

【0013】（比較例1）実施例1の細ポリエステル繊維に代えて、繊維0.77d tex、繊維長3mmのポリエチレンテレフタレート繊維（融解温度：260℃、軟化温度：253℃、断面：円形）を50mass%使用したこと以外は、実施例1と全く同様にして、繊維ウェブの形成、乾燥及び一對の熱カレンダーによる押圧を実施して、面密度20g/m²、厚さ25μm、見掛密度0.8g/cm³の押圧湿式不織布、つまりセバレータを製造した。

【0014】（比較例2）実施例1において使用したバラ系芳香族ポリアミドからなるフィブリル繊維を100%使用したこと以外は実施例1と全く同様にして、繊維ウェブの形成、乾燥及び一對の熱カレンダーによる押圧を実施して、面密度が20g/m²、厚さが25μm、見掛密度が0.8g/cm³の押圧湿式不織布、つまりセバレータを製造した。

【0015】（実施例2）実施例1と全く同様にして製造した繊維ウェブを、温度120℃に設定された熱風循環式乾燥機により乾燥した。次いで、この乾燥した繊維ウェブを温度240℃に設定された一對の熱カレンダーにより押圧（線圧力：4.7kN/cm）して、面密度20g/m²、厚さ25μm、見掛密度0.8g/cm³の押圧湿式不織布、つまりセバレータを製造した。このセバレータを構成するフィブリル繊維は微細繊維が束状になっている部分を含むものであった。また、セバレータを構成する細ポリエステル繊維は多少圧着されているものの、熱融着していないため皮膜は形成されていなかった。

【0016】（抵抗値の測定）電極として、粒状活性炭、カーボンブラック及びポリテトラフルオロエチレンを混ぜて練り上げたもの、集電極としてアルミ箔、セバレータ*

＊として実施例1～2及び比較例1～2のもの、及び電解液としてテトラエチルアンモニウム・テトラフルオロボレーイトをプロピレンカーボネートに溶解させたものを用意した。次いで、これら材料から各セバレータ毎にコインセル型の電気二重層キャパシタを作製した後、それらの内部抵抗を測定した。これらの結果は表1に示す通りであった。

【表1】

	抵抗値 (Ω)
実施例1	2.7
比較例1	3.1
比較例2	3.3
実施例2	2.7

【0017】この表1から明らかなように、本発明のセバレータは抵抗値が3Ωよりも低いイオン透過性の優れるものであった。なお、本発明のセバレータは厚さが25μmと薄いものであったが短絡を発生させることなく抵抗値を測定できるものであった。更に、本発明のセバレータを使用してコインセル型の電気二重層キャパシタを作製する際にセバレータが破断するなどの問題の発生することがなく、強度的にも十分なものであった。

【0018】

【発明の効果】本発明の電気二重層キャパシタ用セバレータは短絡防止性、イオン透過性及び強度的に優れている。また、耐熱性に優れているため、電気二重層キャパシタの製造上好適である。なお、フィブリルを有する繊維が融解温度又は炭化温度が300℃以上の樹脂から構成されていると、耐熱性に優れているため、電気二重層キャパシタの製造上好適である。また、電気二重層キャパシタ用セバレータを構成するいずれの成分も熱融着していないと、イオン透過性に優れている。更に、繊維シートが湿式不織布からなると、繊維の均一分散性に優れているため短絡することのない信頼性の高いものである。

フロントページの続き

(72)発明者 小林 剛
茨城県猿島郡総和町大字北利根7番地 日
本バイリーン株式会社内

Fターム(参考) 4L047 AA21 AA28 AB02 AB08 BA00
BA21 BA22 CB00 CB01 CC12
4L055 AF33 AF35 AF44 CF42 EA16
EA20 FA19 FA30 GA01 GA31
GA39